

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-291809

(43)Date of publication of application : 29.11.1988

(51)Int.Cl.

C01B 33/28  
B01D 53/22  
B01J 20/18

(21)Application number : 62-126954

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 26.05.1987

(72)Inventor : OYAMA MASATSUGU

## (54) PRODUCTION OF FILM-SHAPED SYNTHETIC ZEOLITE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To form a synthetic zeolite film suitable as a gas-separation membrane, etc., on a carrier in high efficiency, by carrying out hydrothermal reaction of an aqueous mixture containing a silica source and an alkali or alkaline earth metal source in the presence of a porous alumina as a carrier.

CONSTITUTION: An aqueous mixture containing a silica source (e.g. silica powder or silicic acid), an alkali or alkaline earth metal source (e.g. sodium chloride or magnesium chloride) and, if necessary, an alumina source (e.g. aluminum nitrate or alumina) is subjected to hydrothermal reaction in the presence of a porous carrier consisting of alumina. A zeolite is formed on the porous alumina carrier in the form of a film. The obtained zeolite film is free from defects such as pinhole, has uniform thickness and is suitable as a separation membrane for gases. The film thickness and density can be arbitrarily controlled by properly selecting the hydrothermal reaction conditions, etc.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-291809

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月29日

C 01 B 33/28

A-6750-4G

B 01 D 53/22

F-7824-4D

B 01 J 20/18

E-6939-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 膜状合成ゼオライトの製造方法

⑯ 特 願 昭62-126954

⑰ 出 願 昭62(1987)5月26日

⑱ 発 明 者 大 山 正 嗣 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

⑲ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 大 谷 保

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

膜状合成ゼオライトの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも(A)シリカ源および(B)アルカリ金属源あるいはアルカリ土類金属源を含む水性混合物を、アルミナ多孔質担体の存在下で水熱反応させることを特徴とする膜状合成ゼオライトの製造方法。

(2) 水性混合物が、(C)アルミナ源を含むものである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は膜状合成ゼオライトの製造方法に関し、詳しくはアルミナ多孔質担体上にゼオライトを膜状に形成して、気体分離膜等に利用できる膜状の合成ゼオライトを効率良く製造する方法に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする問題点)

従来から、気体の分離膜にはポリジメチルシロキサンやセルロース誘導体などの高分子材料に代

表される有機質材料が使用されているが、耐熱性、耐久性さらには分離の際の気体の選択性や気体の透過速度などに問題が残されている。

近年、このような有機質材料の問題点を解決するために、無機質材料の気体分離膜が研究されつつあり、その中でも膜状のゼオライトが注目されている。これまでに開発された膜状ゼオライトの製造方法としては、アルミナ基板をアルカリ処理した後、水ガラス、水酸化ナトリウム溶液に浸漬し、引き上げたものをオートクレーブで処理する方法(特開昭60-129119号公報)、あるいはアルミナ基板上にシリカの薄膜をコーティングし、アルカリ処理後オートクレーブ中で加熱する方法(特開昭60-28826号公報)などがある。

しかし、これらの方法で得られる膜状ゼオライトは、いずれも膜にピンホールが生じたり、膜厚が均一にならないなどの欠点をあった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、上述の如き従来方法で得られる膜

状ゼオライトの欠点を解消し、膜厚が均一で、しかもピンホールなどのない緻密な膜状ゼオライトを効率よく製造する方法を開発すべく鋭意研究を重ねた。

その結果、ゼオライトの製造原料を含む水性混合物を、アルミナ多孔質担体の存在下で水熱反応させることによって、上記課題を解決しうることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。

すなわち、本発明は少なくとも(A)シリカ源および(B)アルカリ金属源あるいはアルカリ土類金属源を含む水性混合物を、アルミナ多孔質担体の存在下で水熱反応させることを特徴とする膜状合成ゼオライトの製造方法を提供するものである。

本発明の方法に用いられる水性混合物には、ゼオライトの製造原料のうちの少なくとも二成分、つまり(A)シリカ源および(B)アルカリ金属源あるいはアルカリ土類金属源が含有されている。また、この水性混合物には、(C)アルミナ源を

ここで、アルミナ源としてアルミン酸ナトリウムなどを用いれば、上述のアルカリ金属源を兼ねることができる。

本発明の方法に用いられる水性混合物には、上記の各成分が含有されているが、(A)、(B)、(C)成分の合計量に対する各成分の割合は、通常は(A)成分であるシリカ源を $\text{SiO}_2$ に換算して1~80モル%、好ましくは15~40モル%であり、(B)成分であるアルカリ(土類)金属源を $\text{M}_{2/n}\text{O}$ (Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を示し、nはMの原子価を示す。)に換算して20~99モル%、好ましくは20~50モル%である。また、(C)成分であるアルミナ源を $\text{Al}_2\text{O}_3$ に換算して0~20モル%、好ましくは5~15モル%である。

さらに、この水性混合物中の各成分の濃度は、水/ $\text{M}_{2/n}\text{O}$ として20~300(モル比)となるような範囲を目安として定めればよい。

ところで、本発明の方法は、上記の水性混合物をアルミナ多孔質担体の存在下で水熱反応させる

含有させることもできるが、これは水熱反応の反応系に存在させるアルミナ多孔質担体で代用できるため、必ずしも必要としない。

上記(A)シリカ源(ケイ素源)としては様々なものが使用可能であり、例えばシリカ粉末、珪酸、コロイド状シリカ、溶解シリカなどをあげることができる。この溶解シリカとしては、酸化ナトリウムまたは酸化カリウム1モルに対して酸化ケイ素1~5モルを含有する水ガラス珪酸、アルカリ金属珪酸塩などがある。ここで、シリカ源として上述の溶解シリカなどを用いれば、(B)成分であるアルカリ金属源を兼ねることができる。

一方、(B)アルカリ(土類)金属源としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム等様々なものをあげることができる。

また、必要に応じて用いる(C)アルミナ源(アルミニウム源)としては種々あるが、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、コロイド状アルミナ、アルミナ等をあげることができる。こ

わけであるが、このアルミナ多孔質担体としては、一般に数十乃至数千Åの細孔を有し、アルカリで溶解できるアルミナ、例えば $\gamma$ -,  $\theta$ -,  $\chi$ -,  $\kappa$ -,  $\delta$ -あるいは $\alpha$ -アルミナなどが好適に用いられる。また、このアルミナ多孔質担体は、通常は $\gamma$ -,  $\theta$ -,  $\chi$ -,  $\kappa$ -,  $\delta$ -あるいは $\alpha$ -アルミナまたはペーマイトアルミナなどの各種アルミナを20~2000kg/cdで圧縮成形し、500~1200℃で焼成することによって得られる。なお、水熱反応の反応系に存在させる上記アルミナ多孔質担体の量は特に制限はなく、要するに水性混合物が反応してその上にゼオライトの結晶が薄膜状に形成されるに足る量であればよい。

また、水熱反応の条件は、ゼオライトが生成するのに必要な温度、圧力および時間で加熱すればよい。具体的には温度40~120℃、圧力0~10kg/cdGの範囲で30分~6時間攪拌処理することが好ましい。雰囲気は必要により不活性ガスで置換してもよい。さらに、水熱反応に先立って予めアルミナ多孔質担体をアルカリで浸漬処理

しておく、水性混合物中のアルカリ（土類）金属源の量を減らすことができ経済的であるとともに、水熱反応の時間も短くてすみ、しかも生成するゼオライトも緻密なものとなる。

以上のように、アルミナ多孔質担体の存在下で水熱反応を行うと、該担体上に合成ゼオライト、特にA型、ソーダライト型あるいはX型の合成ゼオライトが厚さ100Å～100μmの薄膜状に形成される。なお、この水熱反応にあたっては、水性媒体中にはゼオライトの生成は全く認められず、アルミナ多孔質担体上に選択的にゼオライトが生成する。

#### [実施例]

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

##### 実施例1

ビーカーに水酸化ナトリウム32.5gを水172mlに溶かした溶液を入れ、シリカゾル（スノーテック；SiO<sub>2</sub> 30重量%）4.3gを添加して30分間攪拌した。

を行った。

その結果、アルミナ多孔質基板上にA型ゼオライトの膜が生成していることが、X線回折から確認された。なお、溶液中にはゼオライトの存在は全く認められなかった。

##### 実施例3

アルミン酸ナトリウム（Al/Na=0.58（原子比））6.1gおよび水酸化ナトリウム9.1gを水105mlに溶かしてA液とし、また、シリカゾル（スノーテック；SiO<sub>2</sub> 30重量%）29.1gに水酸化ナトリウム9gを溶かしてB液とした。

次に、ビーカーに水50mlを入れ、攪拌機で激しく攪拌しながら、これに前記A液とB液をを徐々に添加し、添加終了後、さらに30分間攪拌した。

次いで、得られた溶液に実施例1と同様の円板状のアルミナ多孔質基板を浸漬し、ビーカーごと恒温槽に入れ、95℃で2時間加熱して水熱反応を行った。

次いで、得られた溶液に直径12mm、厚さ1mmの円板状のアルミナ多孔質基板を浸漬し、ビーカーごと恒温槽に入れ、95℃で2時間加熱して水熱反応を行った。

その結果、アルミナ多孔質基板上にA型ゼオライトの膜が生成していることが、X線回折から確認された。なお、溶液中にはゼオライトの存在は全く認められなかった。

##### 実施例2

アルミン酸ナトリウム（Al/Na=0.61（原子比））11.6gおよび水酸化ナトリウム4.2gを水100mlに溶かしてA液を調製した。

次に、ビーカーに水39mlを入れ、攪拌機で激しく攪拌しながら、これに前記A液とシリカゾル（スノーテック；SiO<sub>2</sub> 30重量%）51.3gを徐々に添加し、添加終了後、さらに30分間攪拌した。

次いで、得られた溶液に実施例1と同様の円板状のアルミナ多孔質基板を浸漬し、ビーカーごと恒温槽に入れ、95℃で2時間加熱して水熱反応

その結果、アルミナ多孔質基板上にA型ゼオライトの膜が生成していることが、X線回折から確認された。なお、溶液中にはゼオライトの存在は全く認められなかった。

##### 実施例4

実施例1と同様のアルミナ多孔質基板を、10規定の水酸化ナトリウム水溶液に80℃で10分間浸漬した後、実施例3で調製した溶液に、このアルミナ多孔質基板を浸漬し、ビーカーごと恒温槽に入れ、95℃で2時間加熱して水熱反応を行った。

その結果、アルミナ多孔質基板上にA型ゼオライトの膜が生成していることが、X線回折から確認された。また、これを電子顕微鏡で観察したところ、アルミナ多孔質基板上にはA型ゼオライト膜が緻密に生成しているとわかった。このA型ゼオライト膜の表面構造の電子顕微鏡写真を第1図に示す。

なお、溶液中にはゼオライトの存在は全く認められなかった。

## 実施例5

テフロン製の容器に水335ccを入れ、これにアルミン酸ナトリウム ( $Al/Na = 6.1$  (原子比)) 11.08g および水酸化ナトリウム

0.79gを溶かし、さらにシリカゾル (スノーテック;  $SiO_2$  30重量%) 32.5gを、攪拌機で激しく攪拌しながら、徐々に添加した。添加終了後、さらに1時間攪拌し、容器ごとオートクレーブで120℃、2時間加熱して水熱反応を行った。

その結果、アルミナ多孔質基板上にソーダライト型ゼオライトの膜が生成していることが、X線回折から確認された。なお、溶液中にはゼオライトの存在は全く認められなかった。

## (発明の効果)

本発明の方法によれば、アルミナの担体上に緻密なゼオライト膜、特にA型、X型あるいはソーダライト型のゼオライト膜が極めて効率よく製造される。

またこのゼオライト膜には、ピンホール等の欠

陥がなく、しかも膜厚も均一であって、気体の分離膜として有効に利用される。そのうえ、水熱反応条件等を適宜選定することによって、ゼオライト膜の膜厚や密度を自在に調節することができるため、気体分離膜としての性能を目的に応じて様々に設定することも可能である。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例4で得られたA型ゼオライト膜の表面構造を示す電子顕微鏡写真 (倍率3000倍) である。

特許出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 大谷 保



## 手続補正書 (自発)

昭和63年4月21日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

## 1. 事件の表示

特願昭62-126954

## 2. 発明の名称

膜状合成ゼオライトの製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

出光興産株式会社

## 4. 代理人

住所 ㊞105 東京都港区虎ノ門3-25-3

芝ロイヤル903号

氏名 (7873) 弁理士 大谷 保

電話 (459) 1291番

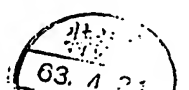


## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

(1) 明細書第2頁下から3行目の「欠点をあつた」を「欠点があった」に訂正する。



第1図



(2) 同第5頁14～15行目の「好ましくは5  
～15モル%である。」を「好ましくは0～15  
モル%である。」に訂正する。

(以 上)